7696A サンプル前処理ワークベンチを自動前処理に用いた化成品中の有機スズの分析1 ～7000Bトリプル四重極 GC/MS による測定～

＜要旨＞　7696A サンプル前処理ワークベンチを用いて、化成品中における有機スズ化合物(DBT、TBT、DOT、TPT)の誘導体化の前処理を自動化する検討を行いました。誘導体化で用いる各溶液の容量は、オリジナルの 1/5 にスケールダウンしました。自動前処理における検量線の直線性および最低濃度標準液の前処理を含めた再現性は、全化合物で良好な値が得られました。また、実試料においても、全化合物のピークを再現性良く検出できました。このことから、7696A サンプル前処理ワークベンチを用いれば、化成品中における有機スズ化合物の自動前処理を精度良く行うことが可能であることがわかりました。自動前処理では、前処理にかかる時間の節約、人為的誤差の減少、溶媒にかかるコストの削減などのメリットがあります。本測定には、7000B トリプル四重極 GC/MS を用いました。

Key Words：7696A サンプル前処理ワークベンチ、有機スズ、誘導体化、化成品

＊＊＊＊＊＊＊

1.はじめに

EU の REACH 規制では、トリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ(TPT)を含む三置換有機スズ化合物は、製品やその部品中でスズ換算 0.1w%超の含有を禁止しています。また、ジブチルスズ(DBT)およびジオクチルスズ(DOT)についても 2012 年 1 月 1 日以降、同様の規制がされています。有機スズの分析では、誘導体化の前処理が必要となるため、長時間の操作による人為的誤差を引き起こす可能性が高くなります。7696A サンプル前処理ワークベンチは、添加、攪拌、加熱などを自動で行うことができる自動前処理装置です。本アプリケーションは、この装置を用いて有機スズ誘導体化の自動化を検討するものです。本測定には、7000B トリプル四重極 GC/MS を用いました。

2.7696 A WorkBench による自動前処理

前処理は大野ら[1)]を参照しました。概要を Fig.1 に示しました。抽出、ろ過、定容の操作を行った後、WorkBench の自動前処理を行いました。誘導体化で用いる各溶液の量は、オリジナルの 1/5 にスケールダウンしています。最終のヘキサン層は移し変えず、そのままオートサンプラへセットできます。

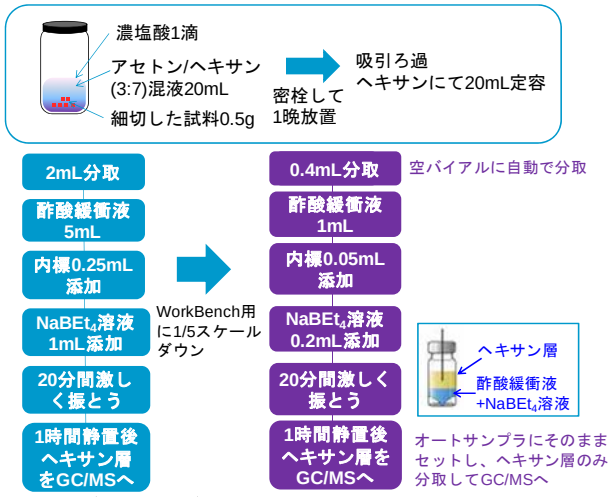


Fig.1　有機スズ前処理フローチャート

3.機器条件およびサンプル

GC:7890A
カラム: VF-5ms(30m,0.25mm,0.25μm)
　　(部品番号 CP-8944)
注入量: 1μL
注入法: パルスドスプリットレス
　　25psi (0.8min)
注入口温度: 270℃
オーブン: 45℃(1min) -15℃/min-300℃(10min)
キャリアガス: ヘリウム、流量 1.49 mL/min
サンプリング深さ：17mm(ヘキサン層のみ分取できる設定)

MS:7000 B
(マトリクスの影響を抑えることができるトリプル四重極の質量分析計を用いました。)
トランスファーライン温度：280℃
イオン源温度:280℃
四重極温度：150℃

MRM 条件(RT：min, 各イオン：*m/z*, エネルギー:eV)

化合物	RT	プリカーサーイオン	プロダクトイオン	コリジョンエネルギー	プリカーサーイオン	プロダクトイオン	コリジョンエネルギー
DBT	12.16	263	151	10	261	149	10
(TBT-d_{27})		263	123	26	261	121	26
		207	151	2	205	149	2
		207	123	14	205	121	14
TBT-d_{27}	13.28	217	153	2	215	151	2
		318	254	2	316	252	2
TBT	13.43	291	235	2	289	233	2
(TBT-d27)		291	179	10	289	177	10
		291	123	26	289	121	26
		207	151	2	205	149	2
		207	123	14	205	121	14
DOT	17.7	375	263	4	373	261	4
(TBT-d27)		375	151	14	373	149	14
		375	123	34	373	121	34
		263	151	4	261	149	4
		263	123	18	262	121	18
TPT-d_{15}	19.01	366	202	26	364	100	26
		366	120	34	364	118	34
TPT	9.06	351	197	26	349	195	26
(TPT-d_{15})		351	120	34	349	118	34

使用したサンプル
・電機絶縁用ポリ塩化ビニル
・塩化ビニル製テーブルクロス
・接着剤(コンクリート、金属、木材用)

4.分析結果

4-1. 検量線

25, 100, 250, 1000, 2500 ng/mL の標準液（試料中の濃度では、1, 4, 10, 40, 100 μg/g ）を自動前処理したものを測定し、5 点の検量線を作成しました。内部標準物質に TBT-d_{27}(DBT、TBT、DOT に対して)と TPT-d_{15}(TPT に対して)用いた内部標準法を用いました。決定係数(R^2)が DBT, TBT, TPT では0.999以上、DOT では0.999となり、良好な直線性が得られました。(Fig.2)

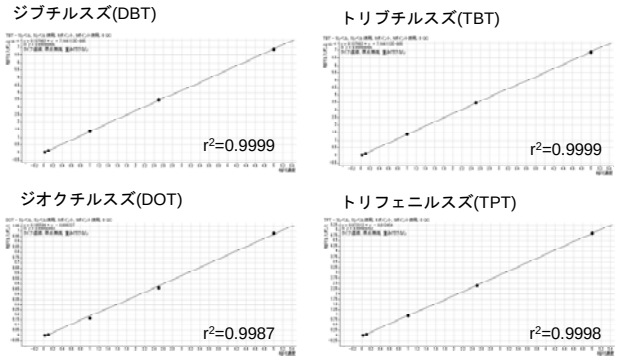


Fig.2 自動前処理によって得られた検量線

4-2. 再現性

検量線の最低濃度である 25ng/mL 標準液(試料中濃度は 1μg/g)の自動前処理を含めた分析再現性(n＝5)を RSD%で算出しました(Table1)。高いものでも 8.46 となり、良好な再現性が得られました。

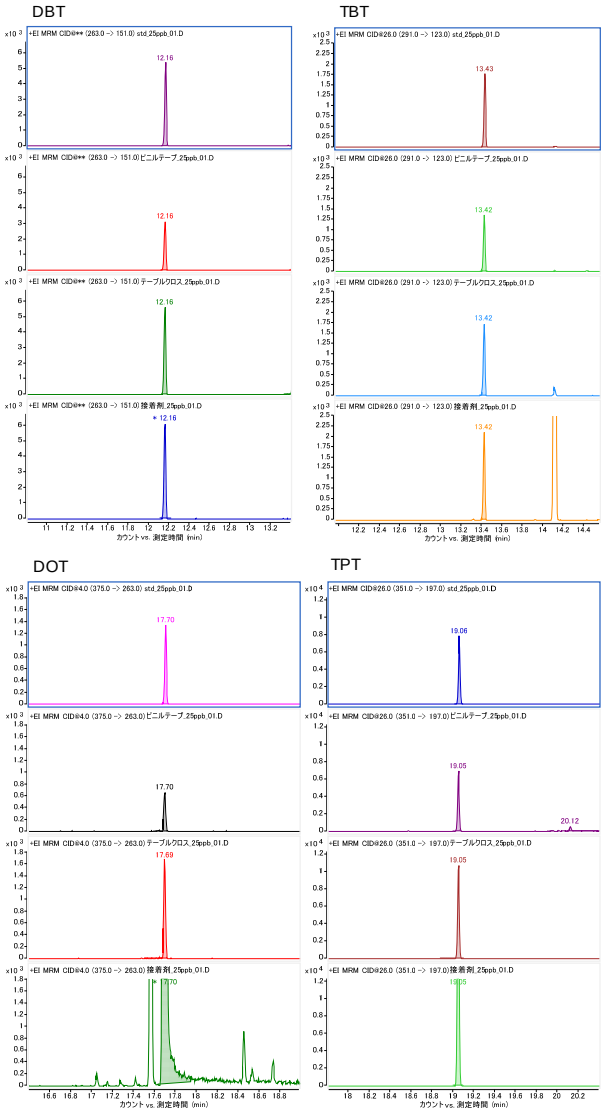
Table1 25ng/mL における再現性(n=5)

化合物名	DBT	TBT	DOT	TPT
n=1	6167	2072	1452	8960
n=2	5514	2215	1588	9976
n=3	5607	2212	1739	10336
n=4	5614	2261	1809	10809
n=5	5484	2254	1702	10395
Average	5677.2	2202.8	1658	10095.2
STDEV	279.64	76.40	140.21	700.05
%RSD	4.93	3.47	8.46	6.93

4-3.実試料の測定

実試料には、自動前処理の直前に 25ppb の標準溶液を添加しました。測定した結果、全製品ですべての化合物を検出することができました。接着剤では、DOT が高濃度に検出されました。(Fig.3)

ビニルテープは、他のサンプルに比べて、測定対象化合物および内部標準物質ともに面積値が低く、誘導体化効率が低かったと考えられます。



各化合物において、上から標準 25ppb、ビニルテープ 25ppb 添加、テーブルクロス 25ppb 添加、接着剤 25ppb 添加

Fig.3 実試料の測定結果

5.結論

今回の検討から、7696A サンプル前処理ワークベンチを用いて化成品中における有機スズ化合物の自動前処理を精度良く行うことが可能であることがわかりました。自動前処理では、前処理にかかる時間の節約、人為的誤差の減少、溶媒にかかるコストの削減などのメリットがあります。

参考文献

1)大野ら、食品衛生学会誌 Vol.44,No4,208-212(H15)

【GCMS-201203TW-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp

Agilent Technologies